

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000090731 A**

(43) Date of publication of application: **31 . 03 . 00**

(51) Int. Cl
H01B 1/12
C08L 29/04
C08L 71/02
H01M 10/40

(21) Application number: **10259027**

(22) Date of filing: **11 . 09 . 98**

(71) Applicant: **FUJIKURA LTD**

(72) Inventor:
EDO TAKASHI
IMAI TAKAYUKI
MIYATA HIROYUKI
WATANABE MASAYOSHI

(54) **SOLID STATE ION CONDUCTIVE COMPOSITION,
AND MANUFACTURE OF MOLDING
COMPRISING IT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid state ion conductive composition that has high cation transport number and does not cause problem such as liquid leakage when it is used for electrolyte of such as a battery, and a manufacturing method for a molding comprising this.

SOLUTION: In a manufacturing method of a molding comprising solid state ion conductive composition, the solid state ion conductive composition formed by mixing polyether based macromolecule and polyvinyl alcohol cross-linked through boron is used, alkali metallic salt of boric acid or mixture of hydroxide of boric acid and alkali metal is added to mixing solution composed of polyether based macromolecule and polyvinyl alcohol for solution, and this sol is molded and dried.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

*NO Separate
boron compound*

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-90731

(P2000-90731A)

(43)公開日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	D 5 H 0 2 9
71/02		71/02	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平10-259027	(71)出願人	000005186 株式会社フジクラ 東京都江東区木場1丁目5番1号
(22)出願日	平成10年9月11日(1998.9.11)	(72)発明者	江戸 崇司 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会 社フジクラ内
		(72)発明者	今井 隆之 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会 社フジクラ内
		(74)代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体状イオン伝導性組成物およびこれからなる成形物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高いカチオン輸率を有し、かつ電池等の電解質に用いたときに液漏れ等の問題を起こすことのない固体状イオン伝導性組成物およびこれからなる成形物の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリエーテル系高分子と、ホウ素により架橋されたポリビニルアルコールを混合させてなる固体状イオン伝導性組成物を用い、また、ポリエーテル系高分子とポリビニルアルコールとからなる混合溶液にホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を添加してゾル化し、ついでこのゾルを成形し、乾燥することを特徴とする固体状イオン伝導性組成物からなる成形物の製造方法を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエーテル系高分子と、ホウ素により架橋されたポリビニルアルコールを混合してなることを特徴とする固体状イオン伝導性組成物。

【請求項 2】 ポリエーテル系高分子とポリビニルアルコールとからなる混合溶液にホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を添加してゾル化し、ついでこのゾルを成形し、乾燥することを特徴とする固体状イオン伝導性組成物からなる成形物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ金属イオンを伝導する固体状イオン伝導性組成物、およびこれからなる成形物の製造方法に関し、主にリチウムイオン電池などの電解質、正極バインダー、あるいはエレクトロクロミックデバイスなどに用いられる固体状イオン伝導性組成物、およびこれからなる成形物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来使用されているイオン伝導性材料は、有機溶媒中に電解質塩を溶解することにより得られる液状物がほとんどである。例えば、リチウムイオン二次電池の電解質には、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等の電解質塩を誘電率の高い有機溶媒に溶解させたものが用いられている。しかしながら、このような有機溶剤系の電解質を用いた電池等は、有機溶媒が漏れ出す恐れがあり、その信頼性に問題があった。

【0003】 この問題を解決するために、有機溶媒によってポリフッ化ビニリデン系高分子を膨潤させたゲル系の電解質が用いられるようになってきており、このゲル系の電解質を用いた電池の市販が開始されている。このゲル系の電解質を用いることによって、液漏れの可能性は低下するが、完全にその可能性がなくなるというわけではなく、さらなる信頼性の向上が望まれている。

【0004】 また、このような有機溶剤系あるいはゲル系電解質を使用したリチウムイオン二次電池の負極材料には、カーボンが使用されている。負極の材料に電池容量の増大が期待できるリチウム金属が使用されない理由としては、有機溶剤系あるいはゲル系電解質を使用した電池に対して繰り返し充放電を行うことにより、負極のリチウム金属表面にデンドライトとよばれるリチウム金属の樹枝状結晶が発生することが挙げられる。このデンドライトの発生により、電池容量が低下するなどの問題が起こるため、有機溶剤系あるいはゲル系電解質を使用した電池の負極にリチウム金属を使用することは困難となっている。

【0005】 さらに、従来の有機溶剤系あるいはゲル系電解質は、カチオン輸率が低いという問題がある。例え

ば、有機溶剤系電解質におけるカチオン輸率は、最大でも約 0.5 にとどまっている。電解質のカチオン輸率が低いと、電解質の分極が起こりやすくなり、電池として IR ドロップによる電池内の抵抗の上昇が起こるため、電解質のカチオン輸率の向上が求められている。

【0006】 有機溶剤の液漏れと、デンドライトの発生の問題を解決する目的で、有機溶剤をまったく、もしくはほとんど含まない固体高分子系電解質の検討が進められており、ポリエーテル系高分子やポリフッ化ビニリデン系高分子を使用した固体高分子系電解質が報告されている。しかしながら、これら固体高分子系電解質のカチオン輸率は、有機溶剤系あるいはゲル系電解質に比べてさらに低くなり、最大でも 0.2 程度である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 よって、本発明における課題は、高いカチオン輸率を有し、かつ電池等の電解質に用いたときに液漏れ等の問題を起こすことのない固体状イオン伝導性組成物およびこれからなる成形物の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 かかる課題は、ポリエーテル系高分子と、ホウ素により架橋されたポリビニルアルコールを混合してなる固体状イオン伝導性組成物によって解決される。また、ポリエーテル系高分子とポリビニルアルコールとからなる混合溶液にホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を添加してゾル化し、ついでこのゾルを成形し、乾燥することを特徴とする固体状イオン伝導性組成物からなる成形物の製造方法によって解決される。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明の固体状イオン伝導性組成物におけるポリエーテル系高分子とは、主鎖および／または側鎖にエーテル構造を持つイオン伝導性高分子のことである。このようなポリエーテル系高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド（以下、PEO と記す）、ポリプロピレンオキシド（PPO）などが挙げられる。上記ポリエーテル系高分子の分子量は、特に限定はされないが、例えば、ポリエーテル系高分子として PEO を用いた場合、500 ～ 10000 の範囲とされる。

【0010】 本発明の固体状イオン伝導性組成物におけるホウ素により架橋されたポリビニルアルコールとは、ポリビニルアルコール（以下、PVA と記す）の溶液にホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を添加して得られるものである。

【0011】 上記 PVA は、ポリ酢酸ビニルをケン化して得られる樹脂のことであり、ケン化度の低い部分ケン化ポリ酢酸ビニル、PVA にホルマル化等の処理を施したものなども含まれる。上記 PVA の分子量は、特に限定はされないが、例えば、2000 ～ 1000000

00の範囲とされる。

【0012】上記ホウ酸としては、例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられる。ホウ酸のアルカリ金属塩およびアルカリ金属の水酸化物のアルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどが挙げられる。ホウ酸のアルカリ金属塩としては、イオン伝導率、カチオン輸率等を考慮した場合、 LiBO_2 が好適に用いられ、また、ホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物としては、 H_3BO_3 と LiOH の混合物が好適に用いられる。

【0013】本発明の固体状イオン伝導性組成物におけるポリエーテル系高分子とPVAの重量比（PVA／ポリエーテル系高分子）は、特に限定はされないが、例えば、0.001～1000の範囲とされ、好ましくは0.1～100の範囲とされる。ポリエーテル系高分子とPVAの重量比が0.001未満では、アルカリ金属イオンの数が少なくなるため、イオン伝導度が低下し、1000を越えると、PEOの持つイオン伝導性を生かすなくなる。

【0014】本発明の固体状イオン伝導性組成物におけるホウ酸のアルカリ金属塩の添加量は、特に限定はされないが、例えば、PVA100重量部に対して1～25重量部とされ、好ましくは5～10重量部とされる。ホウ酸のアルカリ金属塩の添加量が1重量部未満では、アルカリ金属イオンの濃度が低くなり、イオン伝導度が低下する。ホウ酸のアルカリ金属塩の添加量が25重量部を越えると、ホウ酸のアルカリ金属塩が不純物として残り、電池のサイクル特性に悪影響を与える。

【0015】本発明の固体状イオン伝導性組成物におけるホウ酸の添加量は、特に限定はされないが、例えば、PVA100重量部に対して1.5～40重量部とされ、好ましくは7～15重量部とされる。また、本発明の固体状イオン伝導性組成物におけるアルカリ金属の水酸化物の添加量は、特に限定はされないが、例えば、PVA100重量部に対して0.5～15重量部とされ、好ましくは2～10重量部とされる。アルカリ金属の水酸化物の添加量が0.5重量部未満では、アルカリ金属イオンの濃度が低くなり、イオン伝導度が低下する。アルカリ金属の水酸化物の添加量が15重量部を越えると、アルカリ金属の水酸化物が不純物として残り、電池のサイクル特性に悪影響を与える。

【0016】本発明の固体状イオン伝導性組成物には、可塑剤としてプロピレンカーボネート（以下、PCと記す）、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの高極性有機溶媒を少量添加してもよい。これら可塑剤は、ポリエーテル系高分子のTgを低下させ、アルカリ金属イオンの移動を促進することによって、イオン伝導度を向上させるものである。

【0017】上記可塑剤の添加量は、ポリエーテル系高

分子とホウ素架橋PVAの混合物100重量部に対して500重量部以下とされ、好ましくは300重量部以下とされる。可塑剤の添加量が500重量部を越えると、この可塑剤が添加された固体状イオン伝導性組成物を電池の電解質として用いた場合には、電池が液漏れを起こす可能性があり、さらに電池の負極にリチウム金属が用いられていると、リチウム金属表面にデンドライトが発生する。

【0018】また、本発明の固体状イオン伝導性組成物には、必要に応じて、改質剤、着色剤、酸化防止剤等の添加剤や他の樹脂などを、固体状イオン伝導性組成物の特性を損なわない範囲で添加してもよい。

【0019】次に、本発明の固体状イオン伝導性組成物からなる成形物の製造方法について説明する。まず、ポリエーテル系高分子およびPVAを溶剤に溶解させる。この混合溶液に、ホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を上記の配合量の範囲内で添加し、ポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液をゾル化させる。ついで、このゾルを型にキャストするなどして所望の形状に成形し、乾燥させる。さらに、必要に応じて可塑剤を乾燥後の成形物に含浸させてもよい。上記溶剤としては、例えば、水、アルコール類、メチルエチルケトン等を用いることができ、中でも水が好適に用いられる。

【0020】また、上述の方法の以外に、ポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液にホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を添加して得られるゾルと、他の樹脂等を混合し、この混合物を成形し、乾燥させる方法を用いてもよい。さらに、ポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液にホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を添加して得られるゾルを適当な形に成形して乾燥し、ついでこれを押出機、ペレタイザ等を用いてペレットにし、このペレットを押出成形法や射出成形法などによって成形する方法を用いることも可能である。

【0021】ポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液にホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を添加する方法としては、例えば、ホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物をポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液に加え、溶解させる方法、ホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物の水溶液をポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液に加える方法などが挙げられる。中でもホウ素架橋PVAの架橋密度を均一にするためには、ホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物の水溶液をポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液に加える方法を用いることが好ましい。また、上記ホウ酸またはホ

ウ酸塩の水溶液の濃度は、特に限定はされないが、例えば、1～5重量%とされる。

【0022】本発明におけるポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液のゾル化は、ホウ酸またはホウ酸塩の添加と同時に起こり、通常、常温常圧下で行われる。また、本発明におけるキャストとは、ポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液にホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を添加して得られるゾルを型に注入し、所望の形状とする操作のことであり、必要に応じて、加圧、加熱、冷却などを行うことも可能である。また、キャストに用いられる型は、特に限定はされず、様々な型を用いることで多様な形状の成形物を得ることが可能である。

【0023】本発明における乾燥とは、キャストされたゾルから溶媒を除去し、成形物を得る操作のことであり、その方法としては、例えば、加熱による方法、減圧加熱による方法、真空乾燥による方法などが挙げられる。

【0024】本発明の固体状イオン伝導性組成物からなる成形物の形状としては、特に限定されるものではないが、例えば、フィルム、チューブ、繊維など、成形法に応じて多様な形状とすることが可能である。

【0025】このような固体状イオン伝導性組成物にあつては、電解質塩としてホウ素架橋PVAのアルカリ金属塩を用いているので、高いカチオン輸率を示す。この理由としては次のようなことが考えられる。電解質塩としてホウ素架橋PVAのアルカリ金属塩を用いた場合、ホウ素架橋PVAがポリマーアニオンとなり、固体状イオン伝導性組成物中におけるアニオンの移動度は、カチオンの移動度に比べて極端に低下する。一方、固体状イオン伝導性組成物中におけるカチオン（アルカリ金属イオン）の移動度は、従来の電解質塩を用いたものとほぼ同じであるため、カチオン輸率は従来の電解質塩を用いたものに比べ相対的に上昇する。

【0026】また、本発明の固体状イオン伝導性組成物には、有機溶剤がまったく含まれていない、もしくは含まれていても微量であるので、この固体状イオン伝導性組成物を電池等の電解質として用いても、電池等が液漏れを起こすことはなく、さらに電池の負極にリチウム金属が用いられている場合でも、リチウム金属表面にデンドライトが発生することはない。

【0027】また、固体状イオン伝導性組成物からなる成形物の製造方法にあつては、ポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液にホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を添加してゾル化し、ついでこのゾルを成形し、乾燥しているので、高いカチオン輸率を示し、電池等の電解質として用いても電池等が液漏れを起こすことがなく、さらに負極にリチウム金属が用いられている電池の電解質として用いた場合でもリチウム金属表面にデンドライトが発

生することがない成形物を、安価に、かつ簡便に得ることができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例を示す。

（実施例1）PEO（分子量200）3重量部、PVA（分子量90,000）140重量部を水1000重量部に溶解させた。ついで、LiBO₂ 40重量部を水1000重量部に溶解させ、この水溶液をポリエーテル系高分子とPVAの水溶液に添加した。ゾル化した混合溶液をシャーレ上にキャストし、ついでアルゴンガス雰囲気下50℃で50時間、さらに常温真空乾燥で50時間乾燥させて水を除去し、厚さ100μmの固体状イオン伝導性組成物の薄膜を得た。

【0029】（実施例2～6）PEOおよびLiBO₂の配合量を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様に行い、厚さ100μmの固体状イオン伝導性組成物の薄膜を得た。

（実施例7～10）PEOの分子量を4,000,000に、PVAの分子量を2,000に変更し、PEO、PVAおよびLiBO₂の配合量を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様に行い、厚さ100μmの固体状イオン伝導性組成物の薄膜を得た。

【0030】（比較例1）PEO（分子量5000）100重量部、LiClO₄ 13重量部をアセトニトリル1000重量部に溶解させ、この溶液をシャーレ上にキャストし、ついでアルゴンガス雰囲気下50℃で50時間、さらに常温真空乾燥で50時間乾燥させて水を除去し、厚さ100μmの固体状イオン伝導性組成物の薄膜を得た。

【0031】（比較例2,3）電解質塩の種類と配合量を表2に示すように変更した以外は、比較例1と同様に行い、厚さ100μmの固体状イオン伝導性組成物の薄膜を得た。

【0032】実施例1～10および比較例1～3の固体状イオン伝導性組成物の薄膜について、イオン伝導度とカチオン輸率を下記の方法で測定した。結果を表1および表2に示す。

【0033】（イオン伝導度）イオン伝導度の測定は、図1に示す測定用ホルダを用い、試料の交流インピーダンスを測定することで、イオン伝導度を求めた。アルゴンガス雰囲気下、固体状イオン伝導性組成物の薄膜から外径20mmの円形の試料1を切り取り、この試料1をステンレス電極2,3で挟み、これを電極差込用の穴の開いたステンレス製ホルダ4に入れ、さらに電極3の上に内部にバネ5の設けられたテフロン製カバー6を被せ、バネ5で電極3に圧力をかけた。電極2および電極3と通電しているネジ7およびネジ8から導線を延ばし、交流インピーダンスを測定した。同様にして、固体状イオン伝導性組成物の薄膜から外径20mmの円形試料を切り取り、この円形試料をPC中に120分間浸

し、このPC含浸後の試料についてもイオン伝導度を求めた。

【0034】（カチオン輸率）固体状イオン伝導性組成物の薄膜から外径20mmの試料を切り取り、この試料の両面に外径20mm、厚さ200 μ mのLi箔を圧着*

*して試験片を得た。Li箔から導線を延ばし、この試験片のカチオン輸率を直流法で測定した。

【0035】

【表1】

実施例	PEO (重量部)	PVA (重量部)	LiBO ₂ (重量部)	カチオン 輸率	イオン伝導度 (S/cm)	PC含浸後 イオン伝導度 (S/cm)
1	3	140	40	0.95	2×10^{-10}	7×10^{-10}
2	30	140	40	0.95	4×10^{-10}	4×10^{-9}
3	3	140	10	0.99	4×10^{-10}	8×10^{-10}
4	30	140	10	0.99	2×10^{-10}	2×10^{-9}
5	140	140	40	0.95	8×10^{-9}	5×10^{-8}
6	140	140	10	0.99	6×10^{-9}	3×10^{-8}
7	90	40	10	0.98	1×10^{-8}	3×10^{-8}
8	90	180	10	0.99	3×10^{-9}	8×10^{-7}
9	90	20	5	0.98	6×10^{-9}	2×10^{-8}
10	90	90	5	0.98	3×10^{-8}	5×10^{-8}

【0036】

【表2】

比較例	PEO (重量部)	LiClO ₄ (重量部)	LiBF ₄ (重量部)	LiPF ₆ (重量部)	カチオン 輸率	イオン伝導度 (S/cm)
1	100	13	—	—	0.18	4×10^{-6}
2	100	—	11	—	0.22	6×10^{-6}
3	100	—	—	17	0.21	1×10^{-5}

【0037】これらの結果から、ホウ素架橋PVAを使用した実施例の固体状イオン伝導性組成物の薄膜は、比較例の固体状イオン伝導性組成物の薄膜に比べて良好なカチオン輸率を示していることが分かる。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の固体状イオン伝導性組成物にあっては、ホウ素架橋PVAを用いているので、従来の電解質塩を用いた固体状イオン伝導性組成物に比べて高いカチオン輸率を示す。そして、本発明の固体状イオン伝導性組成物を電池の電解質として用いた場合、電池内の抵抗の上昇を防止することができる。

【0039】また、本発明の固体状イオン伝導性組成物を電池の電解質として用いても、電池が液漏れを起こすことはない。さらに、電池の負極にリチウムが用いられている場合でも、リチウム金属表面にデンドライトが発生することはないので、デンドライトによる電池容量の低下、負極と正極の短絡を防止することができる。よって※

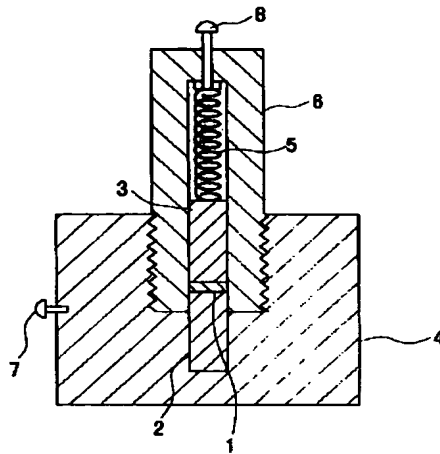
※て、本発明の固体状イオン伝導性組成物は、リチウムイオン一次電池、リチウムイオン二次電池をはじめ、様々なデバイスへの応用が期待される

30 【0040】また、本発明の固体状イオン伝導性組成物からなる成形物の製造方法にあっては、ポリエーテル系高分子とPVAとからなる混合溶液にホウ酸のアルカリ金属塩、もしくはホウ酸とアルカリ金属の水酸化物の混合物を添加してゾル化し、ついでこのゾルを成形し、乾燥しているので、高いカチオン輸率を示し、電池等の電解質として用いても電池等が液漏れを起こすことなく、さらに負極にリチウムが用いられている電池の電解質として用いた場合でもリチウム金属表面にデンドライトが発生することのない成形物を、安価に、かつ簡便に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】 イオン伝導度の測定に用いた測定用ホルダの側断面図である。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 宮田 裕之
東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72)発明者 渡辺 正義
神奈川県横浜市西区老松町30-3-401

Fターム(参考) 4J002 BE02X CH00W CH02W DE056
DK006 FD146 GQ02
5H029 AJ05 AJ12 AL06 AL12 AM00
AM03 AM04 AM07 AM16 CJ02
CJ08 CJ11 EJ03 EJ13